ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

Patent Number:

JP1134457

Publication date:

1989-05-26

Inventor(s):

MISHIMA MASAYUKI; others: 04

Applicant(s):

KAO CORP

Requested Patent:

☐ JP1134457

Application Number: JP19870293755 19871120

Priority Number(s):

IPC Classification:

G03G5/07

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To enhance sensitivity and durability by incorporating a polymer of alkyleneimine substituted by a specified triarylamine derivative in an electric charge transfer layer.

CONSTITUTION: The charge transfer layer contains at least one of the polymers of alkyleneimines substituted by triarylamine derivatives represented by formula I in which each of R1-R3 is H, optionally substituted straight or branched alkyl or alkoxy, optionally substituted aryl or aryloxy, or such aralkyl, or the like, optionally same or different from each other; each of R4 and R5 is optionally substituted straight or branched alkyl, optionally substituted aryl, or such aralkyl, optionally same or different from each other; (n) is an integer of >=2; and (m) is an integer of 2-20, thus permitting sensitivity and durability to be both enhanced.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

@ 公開特許公報(A) 平1-134457

の発明の名称 電子写真感光体

②特 願 昭62-293755

②出 願 昭62(1987)11月20日

和歌山県和歌山市西浜1450 雅 之 \equiv 島 79発 明 者 和歌山県和歌山市松ケ丘1丁目7-19 明 者 Щ 崪 晴 正 79発 和歌山県和歌山市西浜1130 志 瀬 髙 明 松 79\ 和歌山県和歌山市金龍寺町4-1 久 Œ 佐 間 ⑫発 明 者 樫 愽 嬇 和歌山県和歌山市西浜1130 @発 明 富 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 花王株式会社 ⑪出 顋

四代 理 人 弁理士 古谷 馨

明 知 智

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

導電性支持体、電荷発生層及び電荷輸送層を 必須の構成要素とする電子写真感光体において、 一般式(1)

$$\begin{array}{c} -(CH_{E})_{\bullet} \xrightarrow{\bullet} \\ R_{1} \\ N \\ R_{2} & \bigcirc \\ \end{array}$$
(1)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同一もしくは相異なって、水素原子、置換されていてもよい直額又は分較のアルキル基又はアルコキシ基、置換されていてもよいアリール基又はアリールオキシ基、置換されていてもよいアラルキル基又はアラルキルオキシ基、ハロゲン原子、式 $-N < R_5$ で表されるアミノ基のいずれかを表し、 R_4 、 R_5 は同一もしくは相異なって、置換されていてもよ

い直額又は分岐のアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基のいずれかを表す。n は 2 以上の整数であり、m は 2 ~20の整数である。)

で示されるトリアリールアミン誘導体置換ポリアルキレンイミン重合体を電荷輸送層中に含む ことを特徴とする電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真感光体に関し、更に詳しくはトリアリールアミン誘導体置換ポリアルキレンイミン重合体を電荷輸送層中に含む高感度、 高耐久性の電子写真感光体に関する。

(従来の技術及びその問題点)

近年、電子写真方式を用いた複写機、プリンターの発展は目覚ましく、用途に応じて様々な 形態、種類の機種が開発され、それに対応して それらに用いられる感光体も無機材料から有機 材料まで多種多様のものが開発されつつある。 従来、電子写真感光体としては、その感度、耐 久性の面から無機化合物が主として用いられて きた。これらの無機化合物としては、例えば酸 化亜鉛、硫化カドミウム、セレン等を挙げる事 ができる。しかしながら、これらは有害物質を 使用している場合が多く、その廃棄が問題とな り、公客をもたらす原因となる。又、感度の良 好なセレンを用いる場合、蒸着法等により導電 性基体上に薄膜を形成する必要があり、生産性 が劣り、コストアップの原因となる。近年、無 公害性の無機物感光体としてアモルファスシリ コンが注目され、その研究開発が進められてい る。しかしながら、これらも、感度については 非常に優れているが、薄膜形成時において、主 にプラズマCVD 法を用いるため、その生産性は 極めて劣っており、感光体コスト、ランニング コストとも大きなものとなっている。

一方、有機感光体は、焼却が可能であり、無公客の利点を有し、更に多くのものは墜工により薄膜形成が可能で大量生産が容易である。 それ故にコストが大幅に低下でき、又、用途に応

おり、例えば、アゾ系顔料(特開昭54-14967 号公報)、無金属フタロシアニン顔料(特開昭60-143346号公報)、金属フタロシアニン顔料 (特開昭50-16538 号公報)、スクアリリウム 塩(特開昭53-27033 号公報)等を挙げる事が できる。

電荷翰送層に用いられる電荷輸送材としては、 電荷発生層からの電荷の注入効率が大きる、更 に電荷輸送層内で電荷の移動度が大である化合 物を選定する必要がある。そのためには、イオ ン化ポテンシャルが小さい化合物、ラジカルカ チオンが発生しやすい化合物が選ばれるが、中 でもトリアリールアミン誘導体(特開昭53-47260 号公報)、ヒドラブン誘導体(特開昭57-101844 号公報)、オキサジアゾール誘導体(特公昭34 -5466号公報)、ピラゾリン誘導体(特公昭52 -4188号公報)、スチルベン誘導体(特別昭58 -198043号公報)、スチルベン誘導体(特別昭58 -198043号公報)、スチルベン誘導体(特別昭58 しかしながら、これらの電荷移動度は無機物に じて様々な形状に加工する事ができるという 長所を有している。しかしながら、有機感光体においては、その感度、耐久性に問題が残されており、高感度、高耐久性の有機感光体の出現が強く望まれている。

電荷発生層に用いられる有機電荷発生材としては、照射される光のエネルギーを吸収し、効率よく電荷を発生する化合物が選択使用されて

比較すると小さいものであり、感度もまだまだ 満足できないものであった。

有機感光体において電荷は分子間をホッピン グ機構により移動すると提唱されている。移動 度は、そのホッピング間距離及び構造的な深い トラップに大きく影響される。このホッピング 間距離に関しては、トリアリールアミン誘導体 やヒドラゾン誘導体等の前述の低分子化合物が 結合剤中に分散した構成の電荷輸送層よりは、 **食荷輸送官能基が側鎖中もしくは主鎖中に組み** 込まれた高分子電荷輸送材の方が好ましい。例 えばポリピニルカルパゾール(特公昭34~10966 号公報)、ポリピニルアントラセン等が提案さ れている。しかしながら、これらはホッピング 間距離に関しては好ましいが、構造的な深いト ラップが存在し、その結果、電荷移動度の向上 には至っていないのが、現状である。又、これ らの高分子化合物は有機溶剤に不溶な場合が多 く、電子写真感光体作製時に困難を生じていた。

一方、帯電・露光・現像・転写・除電という

(3)

一連の電子写真プロセスにおいて、感光体は極めて苛酷な条件下に置かれ、特にその耐オゾン性、耐摩耗性が大きな問題となる。これら耐久性を向上させる目的で結合剤や保護層について開発が進んでいるが満足できるものは未だ得られていない。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、高感度、高耐久性の電子写真 感光体について鋭意検討した結果、ある特定の ポリアルキレンイミン重合体を電荷輸送層に含 む電子写真感光体が、感度、耐久性ともに優れ ている事を見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は、導電性支持体、電荷発生層 及び電荷輸送剤を必須の構成要素とする電子写 真感光体において、一般式(1)

(式中、R:、R:、R:は同一もしくは相異なって、

1 つの方法は、直鎖状ポリアルキレンイミンと一般式(2)で示される脱離基合有トリアリールアミン誘導体とを反応せしめる方法である。

$$R_1$$
 R_2
 R_2
 R_2
 R_3

(式中、R₁, R₂, R₃は、それぞれ式(1)中のR₁, R₂, R₃と同じであり、X はハロゲン原子を表す。) 別の方法は、一般式(3)で示されるアミノトリアリールアミン誘導体とα, ωージハロゲノア

$$\begin{array}{c}
NE_{\pi} \\
\downarrow \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_{\pi} \\
\downarrow \\
\end{array}$$
(3)

ルキレンとを反応せしめる方法である。

(式中、R₁, R₂, R₂は、それぞれ式(1)中のR₁, R₂, R₃と同じである。)

又、トリアリールアミン誘導体置換ポリエチ

水素原子、配換されていてもよい直領又は分岐のアルキル基又はアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアラルキル基又はアラルキルオキシ基、ハロゲン原子、式 $-N < \frac{R_4}{R_5}$ で

表されるアミノ基のいずれかを表し、Ra. Raは同一もしくは相異なって、置換されていてもよい直鎖又は分岐のアルキル基、置換されていてもよいアラもよいアリール基のいずれかを表す。n は2以上の整数であり、m は2~20の整数である。)

で示されるトリアリールアミン誘導体置換ポリアルキレンイミン重合体を電荷輸送層中に含む ことを特徴とする電子写真感光体を提供するも のである。

一般式(1)で示されるトリアリールアミン誘導体置換ポリアルキレンイミン重合体は容易に合成する事ができるが、その合成法は特に限定されるものではない。

レンイミン重合体及びトリアリールアミン誘導体置換ポリトリメチレンイミン重合体に関しては、一般式(4)で示されるアジリジン誘導体又はアゼチジン誘導体を開環重合せしめる方法をとる事もできる。

$$\begin{array}{c}
(CHz) \\
N \\
Rz & \bigcirc \\
\end{array}$$
(4)

(式中、R₁, R₂, R₃は、それぞれ式(1)中のR₁, R₂, R₃と同じであり、; は2又は3である。)

本発明で用いるトリアリールアミン誘導体置換ポリアルキレンイミン重合体の重合度n は2以上であり、好ましくは4以上である。これよりも小さいと高分子効果によるホッピング間距離の短縮効果が乏しく、感度は向上しない。アルキレン基のメチレン基の数m は2~20であり、m が1もしくは0のトリアリールアミン誘導体置換量合体を合成する事は困難である。又、m

が20より大であると電荷のホッピング間距離が 大となり、好ましくない。

(H)

これらのトリアリールアミン誘導体置換ポリアルキレンイミン重合体は、、多くの溶剤に可溶であり、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリン、クロロベンゼン等の芳香族系溶剤、ジクロロメタン、クロロホルム、トリ

(5)

クロロエチレン、テトラクロロエチレン等のハロゲン系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 オール、ギ酸エチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケ トン等のケトン系溶剤、ジエチルエーテル、ジア・ウロフラン等のエーデルを削、メタノール、エタノール、イソプロルスルコール等のアルコール系溶剤、ジメチルスルホキシド等に可溶である。

電子写真感光体を作製するにあたっては、。 電性支持体上に電荷発生層及び電荷輸送層を薄膜状に形成せしめる。 導電性支持体の基材としては、アルミニウム、ニッケル等の金属、金属 落着高分子フィルム、金属ラミネート高分子フィルムでき、ドラム状又はシート状の形態で、導電性支持体を構成する。

電荷発生層は、電荷発生材及び必要に応じて 結合剤、添加剤よりなり、蒸着法、プラズマCVD 法、塗工法等の方法で作製する事ができる。

キレンイミン重合体を含む電荷輸送層を薄膜状に形成せしめる。薄膜形成法としては、主に塗工法が用いられ、一般式(1)で示されるトリアリールアミン誘導体置換ポリアルキレンイミン重合体を必要に応じて結合剤とともに溶剤に溶解し、電荷発生層上に塗工せしめ、その後、乾燥せしめればよい。

用いられる溶剤としては、トリアリールアミン誘導体置換ポリアルキレンイミン重合体、及び必要に応じて用いられる結合剤が溶解し、且つ電荷発生層が溶解しない溶剤なら特に限定される事はない。

必要に応じて用いられる結合剤としては、絶縁性樹脂なら特に限定される事はなく、例えばポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド等の縮合系重合体、ポリエチレン、ポリスチレン、スチレンーアクリル共重合体、ポリアクリレート、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、アクリロニトリルーブタ

電荷発生材としては、特に限定される事はな く、照射される特定の波長の光を吸収し、効率 よく電荷を発生し得るものならば有機電荷発生 材、無機電荷発生材のいずれも好適に使用する 車ができる。

有機電荷発生材としては、例えば、ベリレン 飼料、多環キノン系顔料、無金属フタロシアニ ン顔料、金属フタロシアニン顔料、ピスアゾ顔 料、トリスプ類料、チアピリリウム塩、 アリリウム塩、アズレニウム顔料等が必ずらられ、 これらは主として結合剤中に分散せしめ、塗工 により電荷発生層を形成する事ができる。無機 電荷発生材としては、セレン、セレン合金、 化カドミウム、酸化亜鉛、アモルファスシリコ ン等が挙げられる。

形成された電荷発生層の膜厚は0.1乃至2.0m が好ましく、更に好ましくは0.2乃至1.0mである。

次に、該電荷発生層の上部に、一般式(I)で示されるトリアリールアミン誘導体置換ポリアル

ジェン共重合体、ポリ塩化ビニル等の付加重合体、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、シリコン樹脂等が適宜用いられ、一種もしくは二種以上のものを混合して用いる事ができる。

上記結合剤の使用量は、一般式(1)で示されるトリアリールアミン誘導体置換ポリアルセンイミン重合体に対して 0.1乃至 2 重量比である。 であると、 電荷輸送 であると、 電荷輸送 で示されるトリアリールアミン誘導体 が出ているトリアリールマミン誘導体 が出ているトリアリールは、 特に結合剤を用いなくとも、 それ自体、 弾独で電荷輸送 層を形成せ しめる事もできる。

また、本発明においては、必要に応じて前記 のような公知の電荷輸送材をトリアリールアミ ン誘導体電換ポリアルキレンイミン重合体と組 み合わせて用いることも可能である。

塗工手段は限定される事はなく、例えばパー

コーター、カレンダーコーター、グラビアコー ター、ブレードコーター、スピンコーター、ディップコーター等を適宜使用する事ができる。

以上の如くにして形成される電荷輸送剤の膜厚は10乃至50mが好ましく、更に好ましくは10乃至30mである。膜厚が50mよりも大であると電荷の輸送により多くの時間を要するようになり、又、電荷が捕獲される確率も大となり、感医低下の原因となる。一方、10mより小であると、機械的強度が低下し、感光体の寿命が短いものとなり、好ましくない。

以上の如くにして一般式(I)で示されるトリアリールアミン誘導体置換ポリアルキレンイミン 重合体を電荷輸送層中に合む電子写真感光体を 作製する事ができるが、本発明ではさらに導電 性支持体と電荷発生層の間に必要に応じて下引 き層、接着層、パリヤー層等を設ける事もでき、 例えばポリビニルプチラール、フェノール樹脂、 ポリアミド樹脂等が用いられる。また、感光体 表面に表面保護層を設けることもできる。

るものではない。

合成例

トリアリールアミン誘導体置換ポリエチレン イミン理合体 (表-1の5)式)の合成

撹拌棒、温度計、冷却管、滴下ロートを備え つけた 2 2 四ツロフラスコに 4 - アミノトリフ ェニルアミン86gを入れ、ジメチルホルムアミ ド10に溶解せしめた。このジメチルホルムア ミド溶液に、氷で冷却しながら、1.2 -ジョー ドエタン94gのジメチルホルムアミド溶液 200 mlを、撹拌下ゆっくり滴下した。滴下終了後、 反応系を 100℃にまで昇温し、5時間撹拌した。 その後、室温にまで下げた後、飽和炭酸水素ナ トリウム水溶液 3 l 中に注いだ。そこへ酢酸エ チル3ℓを入れ抽出操作を行った。酢酸エチル 暦を水で1回洗浄後、300 単に濃縮した。該酢 酸エチル濃縮溶液をジエチルエーテル3lに室 温で滴下し、再沈澱を行った。得られた沈澱を 再び酢酸エチル 300世に溶解し、ジエチルエー テル3 &に室温で減下した。同じ操作を3回録

以上の如くにして得られた電子写真感光体の 使用に際しては、まず感光体表面をコロナ帯電 器等により負に帯電せしめる。帯電後、露光さ れる事により電荷発生層内で露光部に電荷が発 生し、正電荷は電荷輸送層に注入された後、表 面にまで輸送され、表面の負電荷が中和される。 一方、露光されなかった部分には負電荷が残り、 これが静電潜像を形成する。この部分にトナー が付着し、それが紙等の上に転写され、定着さ れる。

また、本発明においては、導電性支持体上に、 まず電荷輸送層を設け、その上に電荷発生層を 設けて、電子写真感光体を作製する事も可能で ある。この場合には、まず感光体表面を正に帯 電せしめ、露光後、負電荷は感光体の表面電荷 を中和し、正電荷は電荷輸送層を通って導電性 支持体に輸送される事になる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定され

り返した後、得られた沈澱を濾取し、ジェチルエーテルで3回洗浄し、室温で乾燥を行い重合体56gを得た。

H-NMR測定により該重合体は、表-1の(5)式で示されるトリアリールアミン誘導体置換ポリエチレンイミン重合体である事を確認した。

又、ゲルパーミエーションクロマトグラフにより、数平均分子量は、ポリスチレン換算で4700であった。

同様の操作により、表-1の(6)~00式に示す トリアリールアミン誘導体置換ポリアルキレン イミン重合体を合成した。

実施例-1

バナジルオキシドフタロシアニン5g、ブチラール樹脂(エスレックBM-2、積水化学辨製)5gをシクロヘキサノン90mlに添加し、ボールミル中で24時間混練した。得られた分散液をアルミ板上にバーコーターにて乾燥後の膜厚が0.5mmとなるように塗布し、乾燥させ電荷発生層を形成した。

特開平1-134457(7)

次に合成例により得られた式(5)で示されるトリフェニルアミン置換ポリエチレンイミン選合体10gを塩化メチレン90mlに溶解し、これを先に形成した電荷発生層上にブレードコークーにて乾燥後の膜厚か25mlとなるように弦布し、乾燥させ、電荷輸送層を形成した。

このようにして作製した電子写真感光体を川口電機翻製静電複写紙試験装置 SP-428 を用いて-5.5kV のコロナ電圧で帯電させたところ、初期表面電位 V。は-830Vであった。時所にて5秒放置後の表面電位 V。は-820Vであった。次いで、発振波長780nm の半導体レーザーを照射し、半波露光量 E1/12を求めたところ、0.6 μJ/cm²であり、残留電位 Va は-24V であった。

次に2000回上記操作を繰り返した後の V_0 、 V_0 、 $E_{1/2}$ 、 V_0 を測定したところ、それぞれ V_0 =-820V、 V_0 =-812V、 $E_{1/2}$ =0.7 μ J/ cm^2 , V_0 =-31V であり、感光体としての性能はほとんど衰えておらず高い耐久性を示す事がわかった。 実施例 2 ~ 6

(7) 電荷輸送材としてそれぞれ表-1の式(6)~00 で示されるトリアリールアミン誘導体置換ポリ アルキレンイミン重合体を用いる以外は、実施 例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

作製した電子写真感光体についてそれぞれ川口電機钢製静電複写紙試験装置SP-428 を用いて性能評価を行った。その結果を表-1に示した。又、2000回繰り返し後のVo, Vo, Eivz, Vzの測定結果を表-2に示した。

ŧ –

	電商輸送材		数平均 分子量	V. (V)	V _s (V)	Bi/s (µJ/cs²)	Va (V)
実施例 - 1	N N O O O O O	(5)	4700	-830	-820	0.6	-24
実施例 — 2	→ H − CH = CH = → ∓	(6)	5100	-790	-770	0.7	-17
実施 例 - 3	→ N − CII ₂CII ₂CII ₂CII ₂CII ₂CII ₂CII ₂CI	(T)	2300	-820	-790	0.7	-21

表一1のつづき

	電荷輸送材	数平均 分子置	V. (V)	V. (V)	Ε _{1/2} (μJ/cn ²)	¥a (V)
实施例 - 4	N(C2H2) = N(C2H2) = (8)	8500	770	-760	0.5	-18
実施例 - 5	← K ← CR± → → → → ← (9)	7200	-810	-805	0.7	-23
実施例 — 6	-+ H + CII.2 > +++>= O	2300	800	-780	0.7	-25

	2000回 繰り返し後							
	V. (V)	V 5 (V)	ξ _{1/2} (μJ/c=²)	V (V)				
実施例-1	- 820	-812	0.7	-31				
実施例-2	- 780	-770	0.8	-21				
実施例-3	-810	-785	0.8	-23				
実施例-4	-740	-720	0.7	-19				
実施例-5	790	- 780	0.8	- 25				
実施例-6	-790	- 780	0.7	- 25				

麦

実施例-7

実施例ー1と同じ方法でアルミ板上に電荷発 生暦を形成し、次に式(5)で示されるトリフェニ ルアミン置換ポリエチレンイミン重合体5g、 ・ポリカーポネート樹脂 (レキサン141 -111 . エンジニアリングプラスチックス構製) 5gを 塩化メチレン90mlに溶解し、これを先に形成し た電荷発生層上にブレードコーターにて乾燥後 の膜厚が25皿になるよう塗布し、乾燥させて電

比較例

実施例-7において式(5)で示されるトリフェ ニルアミン置換ポリエチレンイミン重合体のか わりに式昭で示されるトリフェニルアミン誘導 体を使用する以外は実施例-7と同じ方法で電 子写真感光体を作製し、評価を行った。

露光前の表面電位はV。= -770V、V。= -750V であり、前述の実施例1~8と差は見られなか ったが、E_{1/2}=2.2μJ/cn² であり、半減露光 量が悪いものであった。又、残留電位はVa=

荷翰送酒を形成した。

このようにして作製した電子写真感光体を実 施例-1と同じ方法で評価したところ、Vo= -820V, $V_{5} = -810$ V, $E_{1/2} = 0.6 \mu \text{ J/cm}^2$. Va=-27V であり、結合剤を含んでいる場合に も性能はほとんど劣る事はなかった。

実施例 - 8

(8)

実施例-1において電荷発生材であるバナジ ルオキシドフタロシアニンを式CDで示すアゾ顔 料にかえた以外は、実施例-1と同じ方法で電 子写真感光体を作製し、評価を行ったところ、 $V_{\bullet} = -760V$, $V_{5} = -750V$, $E_{1/2} = 0.7 \mu J/cm^{2}$. V=--30V 、2000回繰り返し後はV=--750V. $V_s = -745V$, $E_{1/z} = 0.7 \mu J/cm^2$, $V_n = -32V$ であった。このように電荷発生材としてアゾ朗 料を用いた場合にも高感度、高耐久性を示す事 がわかった。

-457 であった。

$$\bigcirc N \longrightarrow N \subset C_x H_x$$

(発明の効果)

本発明におけるトリアリールアミン誘導体置 機ポリアルキレンイミン重合体を電荷輸送層中 に含む事を特徴とする電子写真感光体は、初期 電位が安定し、暗波袞が小さく、感度が高いも のである。又、繰り返しによる劣化が小さく、 耐久性にも優れたものである。

出願人代理人